

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008087027

WPI Acc No: 1989-352139/198948

XRAM Acc No: C89-156146

Treatment of waste water contg. organic substances - by adding alkali to convert non-volatile cpds. to volatile cpds. partially evaporating, concentrating and firing

Patent Assignee: NIPPON SHOKUBI KAGAKU (JAPC); NITTETSU CHEM MACH KK (NITA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1262981	A	19881019	JP 8888232	A	19880412	198948 B
JP 95112555	B2	19951206	JP 8888232	A	19880412	199602

Priority Applications (No Type Date): JP 8888232 A 19880412

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1262981	A	7		
JP 95112555	B2	6	C02F-001/02	Based on patent JP 1262981

Abstract (Basic): JP 1262981 A

Waste water containing at least an organic acid, an ester of lower alcohol with an organic acid of under 4 C or formaldehyde is treated by adding an alkali to convert to nonvolatile compounds and volatile compounds, evaporating at least a part of the volatile compounds, concentrating the waste water after evapn. and then firing the concd. water.

USE/ADVANTAGE - Acidic waste water from prodn. of organic acids from hydrocarbons by gas phase oxidation, esterifying of acids or from a gasifying process of hydrocarbons by part oxidn. is treated. The waste water is concentrated without pollution. Firing apparatus is made smaller. Reagents of high price are used in reduced amounts.

0/2

Title Terms: TREAT; WASTE; WATER; CONTAIN; ORGANIC; SUBSTANCE; ADD; ALKALI; CONVERT; NON; VOLATILE; COMPOUND; VOLATILE; COMPOUND; EVAPORATION; CONCENTRATE; FIRE

Derwent Class: D15; E19

International Patent Class (Main): C02F-001/02

International Patent Class (Additional): C02F-001/04; C02F-001/58

File Segment: CPI

A

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-112555

(24)(44)公告日 平成7年(1995)12月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I
C02F 1/02	ZAB	A	
1/04	ZAB	D	
1/58	ZAB	A	
		F	

請求項の数3 (全6頁)

(21)出願番号 特願昭63-88232
(22)出願日 昭和63年(1988)4月12日
(65)公開番号 特開平1-262981
(43)公開日 平成1年(1989)10月19日

(71)出願人 99999999
日鉄化工機株式会社
東京都港区港南2丁目12番26号
(71)出願人 99999999
日本触媒化学工業株式会社
大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地
(72)発明者 今給黎 義之
東京都武蔵野市御殿山1-8-18
(72)発明者 立石 泰弘
東京都町田市南成瀬3-14-3 サンホワ
イトM-305
(72)発明者 安達 太起夫
東京都板橋区蓮根2-30-34-35
(74)代理人 弁理士 伊東 彰

審査官 石井 良夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機酸性物質を含む廃水の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】揮発性の有機酸並びにC₄以下の有機酸の低級アルコールエステルとホルムアルデヒドから選ばれた少なくとも一種の化合物を含有する廃水を処理するにあたり、廃水にアルカリ性物質を添加しpH12以上として反応させることにより、不揮発性化合物と揮発性化合物を誘導し、該揮発性化合物の少なくとも一部を気化させて除去した後の廃水をさらに濃縮した後に焼却することを特徴とする有機酸性物質を含む廃水の処理方法。

【請求項2】揮発性の有機酸並びにC₄以下の有機酸の低級アルコールエステルとC₁以下のアルデヒド類から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有する廃水を、アルカリ性物質を用いて処理した後に濃縮してから焼却する方法において、アルカリの炭酸塩を用いて廃水中の遊離有機酸を中和した後、pH12以上、好ましくはpH13以上を保

持するのに必要な苛性アルカリを加えて加熱し、残留するエステル及び／またはアルデヒド類を高沸点物あるいは不揮発性物質と揮発性物質に変換し、生成した該揮発性物質の少なくとも一部を気化除去した後に、水分を蒸発して濃縮廃水として焼却し、焼却によって生成した灰分または新しいアルカリの炭酸塩の必要量を前記の中和処理のために使用することを特徴とする有機酸性物質を含む廃水の処理方法。

【請求項3】アルカリ性物質を添加する前に、予備的に10廃水の揮発性成分を蒸発せしめる第1蒸発工程を付加した請求項(1)または(2)記載の有機酸性物質を含む廃水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は有機酸のほかにエステルあるいはアルデヒド類

を含む廃水のアルカリ処理、濃縮及び焼却による処理方法に關し、さらに具体的には炭化水素等の気相酸化による有機酸類の製造と酸のエステル化工程あるいは炭化水素類の部分酸化によるガス化等のプロセスから生じる酸性廃水の濃縮焼却処理方法に関する。

[従来の技術]

従来、硫酸、磷酸、草酸、酢酸、アクリル酸、プロピオン酸、酪酸、メタクリル酸、コハク酸、マレイン酸等のC₄以下の有機酸を取扱う化学工業においては、精製あるいは回収工程において数%程度の有機酸を含む廃水がやむを得ず排出されることがある。これらは生物処理が困難な場合、アルカリで中和して含有する有機酸の揮発性を抑えてから補助燃料節約のため濃縮した後焼却し、焼却灰分である炭酸アルカリ、重炭酸アルカリ（以下これらをアルカリ炭酸塩と称す）を中和用に循環使用するプロセスが知られている（たとえば特公昭60-7558号公報あるいは特公昭57-58564号公報参照）。

しかしながら炭化水素あるいは低級アルデヒド類の気相酸化による有機酸の製造工程から排出される廃水は、有機酸のほかにホルムアルデヒドやメタクロレインのようなα-炭素に水素の結合しないアルデヒド類あるいはアセトアルデヒドやアクロレインのようなアルデヒドのほか生成物の抽出工程で用いられたエステル類、あるいは有機酸のエステル化工程から排出されるエステルを含む廃水等に由來するエステル類等を同時に含む場合が多い。

また炭化水素の部分酸化等熱分解プロセスで生成する廃水はフェノールのような炭酸よりも弱い酸性物質を含むことがある。以上のようなアルデヒド類やエステル類あるいはフェノール類を有機酸と一緒に含む廃水に対して炭酸アルカリを用いる上記の方法では有機カルボン酸がアルカリ塩として固定される。

[発明が解決しようとする課題]

しかし中和後の廃水は、濃縮時にエステルが徐々に加水分解し、分解物であるアルコール類がCODとして留出する。あるいは廃水中にオリゴマーとなつて存在するポリホルムアルデヒドが解重合してホルムアルデヒドモノマーとして、あるいは炭酸アルカリでは中和されないフェノール類が徐々に水と共に留出するため、濃縮水のCODが高くなる傾向が強く、これは生物化学的処理が困難であるため濃縮が難しかつた。

すなわち、従来濃縮により二次公害を発生するような廃水は、そのまま濃縮しないで補助燃料を用いて焼却されることが多かつた。しかしながらエネルギーコストの上昇により、燃料節約のため、前記のような中和法を用いた濃縮が利用されるようになつてきた。濃縮の目的は水分を出来るだけ済らして單なる水を焼却温度まで加熱する不都合をできるだけ避けるためである。しかるに上記のような廃水は揮発性有機酸を炭酸塩を用いて固定しても、濃縮に際して分解しつつだらだらと逐漸的に有機揮

発性成分、たとえばホルムアルデヒド、低級アルコール等、あるいはさらにエステル等を、また廃水によつてはフェノール等を蒸発水分と共に放出するため濃縮水中のCOD値が極めて高くなるので、生物化学的処理もできず、廃水の高度濃縮による燃料費の節減が困難であつた。

本発明は上記のような水と効率よく分離することの困難な有機酸性物質のほかにエステル、ホルムアルデヒドその他の低級アルデヒド類、あるいはフェノール等のアル

10 カリ炭酸塩では容易に不揮発性とすることの出来ない化合物を含有する廃水を焼却無害化する場合に、前処理としての濃縮に際して、多量に発生する蒸発水分の凝縮液中のCOD成分を生物化学的処理可能な範囲内に収め得るようにすること、またアルカリ性物質並びにエネルギーの消費量を出来るだけ少なくすること等の問題点を解決するための手段を提供するものである。

[課題を解決するための手段]

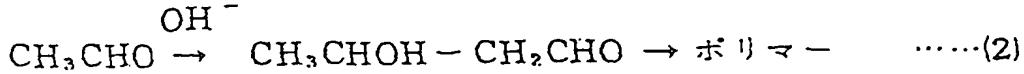
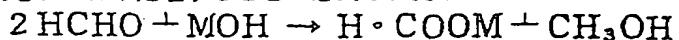
本発明の対象とする廃水は、希薄であるため揮発度の差が少ないと、水と共に沸するためとか、あるいはエネルギーコスト的に水との分離が困難な比較的揮発性に富むC₄以下の有機酸のほかにアルデヒド類、特にホルムアルデヒド、その他場合によつてはエステルやフェノール類も含み、これらのほかに揮発性の低い水溶性の有機物や無機物等も時には含有しているものである。その主な発生源は炭化水素やその一次酸化物であるアルデヒド等の気相酸化工程を主な工程としてもち、それらの誘導製品を作ることもある化学工場からの希薄な廃水である。

これらの廃水はそのまま直接燃焼するには補助燃料の使用が多くなり過ぎること、生物処理には向かない高濃度のCODあるいはTOCを含むものであること、あるいは生物毒となるようなアルデヒドあるいはフェノール類を含有している等の点からも生物化学的処理に向かない場合が多い。従つてこの廃水を無公害的に処理するには何らかの手段で水分を留去して補助燃料の使用を減らした形で焼却することが最良の手段である。

このためには有機物の揮発性を抑えて水との分離をよくすることが大切である。有機酸は通常炭酸よりも強い酸であるので、廃水にアルカリの炭酸塩あるいは重炭酸塩を加えて中和すれば相当する有機酸のアルカリ塩となつて水中に固定できる。しかしながら有機酸のエステルやホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのような化合物、あるいはフェノール類は炭酸塩との反応は緩慢であるか、あるいは容易に変化しないから、濃縮に際して一部は留出水の濃厚なCOD源となる。

本発明者らはこれらの化合物はpHを12以上、好ましくは13以上の強アルカリ性にし、さらに好ましくは同時に加熱処理をすることによつて処理の容易な化合物に変換し得ることに着想し、しかも高価な苛性アルカリの使用量を減ずることを念頭におき実験した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明者らは前述の如く対象とする廃水の性質に鑑み、これをアルカリ処理することに想到し、廃水に



M=K又はNa, R=炭化水素残基, Ar=芳香族残基

の如きものである。

(1) はいわゆるカニツアロ反応であり、例えばホルムアルデヒドはオリゴマーが解重合しつつ不揮発性の碳酸塩と低沸点のメタノールになる。(2) はアルドール縮合で不揮発性の高沸点物になる。(3) はエステルの酸化反応であり、有機酸基は固定され、比較的低沸点のアルコールが遊離される。(4)、(5) はそれぞれ有機カルボン酸とフェノール類の中和反応である。これらの反応は高温で早く進行し例えば80°C 30分でよい。またフェノール類が存在すれば当然アルカリ塩となり不揮発性となる。このようにアルカリ処理により揮発性の有機物の相当量が不揮発性の有機塩として固定され、また生成した比較的沸点の低いものを多く含むので、本格的濃縮の前処理として除去しやすいものであることが判明した。

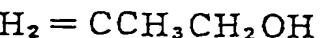
よつて本発明の第1は有機酸及びアルカリ成分と反応して揮発性成分を生成する物質の双方を含む廃水を濃縮するにあたり、必要に応じて予備的に揮発性成分を蒸発せしめる第1蒸発工程、第1蒸発工程の残液に苛性アルカリ成分を加えpH12以上として加熱し、揮発性成分を生成させると同時に、残った有機物の揮発性を抑える反応工程、生成した揮発性成分を蒸発させる第2蒸発工程、その残液を濃縮する濃縮工程より構成される。

本発明の第2はアルカリ炭酸塩でまず廃水を中和し、次いで苛性アルカリでpHを12以上、好ましくは13以上に上げて化学反応を進め、有機物の不揮発性化と揮発性の促進の両面を同時に遂行し、揮発性成分は除去し、爾後の水分蒸発による濃縮に際しての濃縮水へのCOD成分の混入度を大幅に減らすことを可能とするものである。

また第2蒸発工程で生成する水蒸気及び揮発性成分を含むガスは第1蒸発工程に供給することにより第1蒸発塔加熱器及び第2蒸発塔加熱器で使用する熱量を低減できる。かくして高度に濃縮した廃水は少ないエネルギーの補助で焼却できる。

直接苛性アルカリを投入し加熱攪拌した。これによつて期待される反応は

} ... (1)



実施例1

第1図を用いて第1の発明の実施態様を説明する。

プロピレンの接触空気酸化反応によるアクリル酸製造工程から排出された第1表に示すような性状の原廃水12は第1蒸発塔1に供給され、付設された第1蒸発塔循環ポンプ2で循環されつつ第1蒸発塔加熱器3によってスチーム等で加熱される。揮発性成分は拡散用空気と向流接觸し、第1蒸発塔塔頂ガス13と第1蒸発塔流出液15に分離される。

20

この流出液15は反応槽4に供給され、同じく反応槽4に供給される苛性ソーダ水溶液16と所定の条件下に反応する。ここでは通常pH12.5以上で遊離酸の中和反応のか、エステルの酸化あるいはホルムアルデヒドのカニツアロ反応、ハイヤーアルデヒドのアルドール縮合等の反応が行われ、揮発性成分の製出と不揮発性化の両方が起る。反応槽4を出た反応液17は反応槽ポンプ5によって第2蒸発塔6に供給される。ここでも反応液は第2蒸発塔加熱器8によって加熱され、第2蒸発塔循環ポンプ7によって循環する間に放散用空気18によって揮発性成分（主としてアルコール類）がストリップされる。循環液の一部は抜き出され、第2蒸発塔流出液19となつて真空濃縮缶9に送られ、最終的な濃縮処理にかけられる。11は真空発生機であり、凝縮器10からの濃縮水は必要に応じて活性汚泥槽に送られる。ここで得られた濃縮廃水は放散用空気と共に必要量の補助燃料を用いて焼却炉（図示せず）において焼却される。第1図の主要部分を流れる物質の単位時間当たりの流量と性状を第1表に示す。なお焼却温度は1000°Cとした。

30

第 1 表

図中番号	名称	量(部)	性状
12	廃水	1000	COD値27000mg、低沸酸約1.4部、高沸酸約5部、アルデヒド類約9部、その他エステル少量、溶解物計28.3部
13	空気 水蒸気	613 169	温度70°C

図中番号	名称	量(部)	性状
	COD成分	6.7	メタノール、揮発性酸、アルデヒド等(COD値8.8部)
18	空気	613	温度25°C
16	苛性ソーダ液	42.5	47%水溶液
17	反応液	1040	温度80°C pH12~13
19	第2蒸発塔出液	867	温度70°C 固形物約4.6%
21	濃縮水	760	温度30°C COD<300ppm
22	濃縮水 水 固体物	100 60 40	中性分11.5部 COD17万ppm
図示せず	補助燃料	25	A重油

比較例1

実施例1と同じ廃水を濃縮しないでそのまま1000°Cで焼却する場合には、補助燃料が約10倍すなわち250部必要となり、それについて燃焼用空気、焼却炉の規模等も10倍必要となる。また実施例1の場合、濃縮に先立つて空気放散を行わないときは、濃縮水のCOD値は9000ppm以上となり、生物化学的毒性も強く活性汚泥処理は出来なかつた。

実施例2

第2図を用いて第2の発明の実施態様を説明する。この方法は苛性アルカリを節約するためのものである。図において廃水は供給管31により中和槽32に送られ、炭酸塩循環ライン40から送られる炭酸塩によってその含有する有機酸が中和される。このとき発生する炭酸ガスは導管47から放散される。この炭酸塩は濃縮廃水の焼却によつて生成した炭酸塩類を用いるのが経済的であるが、別途供給しても差支えないことは勿論である。有機酸が中和された廃水は次いで導管48を通つて強アルカリ処理槽33に送られる。強アルカリとしての水酸化アルカリ46は導管48内で図の如く混合しても、処理槽33に供給してもよいが槽内のpHは常に12以上、好みしくは13以上とすることが反応促進上好ましい。処理槽33は反応を促進するため加熱することが好ましく、加熱は図においてステームを用いているが循環炭酸塩水溶液の顯熱を用いてもよく、図においては熱交換器53でこの顯熱が予熱に用いられており、任意の方法を取り得る。

ここで起る主な反応である上記(1)、(2)、(3)で生成する物質のうち揮発性成分は強アルカリ処理槽33の温度を高くして濃縮された有機物蒸気として導管51を得ることができるので直接燃焼炉で燃焼することが可能である。また必要に応じて処理液を別途放散塔(図示せず)において処理し、低沸点物を除いてもよい。この場

合特公昭51-35063号公報で開示されているような空気放散によつてもよい。かくして蒸発によつて有機物の揮発する度合の大幅に減つた廃水は濃縮器34に導かれ、多量の水分を蒸発して濃縮される。

ここでは焼却の廃熱を利用する真空蒸発缶が好適に使用される。図は一缶式であるが多重効用缶を用いてもよい。あるいは別法として若干の還流をかけて揮発性成分を塔頂から水分をサイドカットして留去しながら濃縮してもよく、このようにすれば揮発分の留去と濃縮が同時に

行える利点がある。この場合蒸気再圧縮法により熱回収を計ることは合理的である。また留去した水分中の有機物はアルコール成分が多くCODとして1000~300ppm程度あつても、後の生物化学的処理に特に支障がない。

濃縮廃水は導管50を通つて焼却炉35に送られ必要に応じて補助燃料36の助けをかりて噴霧焼却される。この際の焼却温度は通常炭酸塩の融点以上である900~1000°Cで滞留時間は1~2秒が普通である。燃焼ガスは急冷缶37において水により急冷され、生成した炭酸塩類は水溶液あるいはスラリーとなつて導管40を通つて中和槽32に送られる。この間過剰の炭酸塩水溶液若しくはスラリーはバージライン39から排除され別途処理または利用される。焼却の排ガスは多量の水分を含有するが、ダクト41を通つて濃縮器34に送られ真空濃縮用の熱源として利用され、濃縮水はドレイン42となつて排出され、排ガスは排気ダクト43を経て大気中に放散される。焼却については上述のような噴霧焼却でもよいが、流動層焼却や窯熱ボイラ方式で炭酸塩を乾燥固体としても回収出来る(この場合重炭酸塩はない)。この場合中和槽32には固体のままフィードしてもよい。

20 次に具体的に数値によつて説明する。
下記の組成の希薄廃水1000kg/hを第2図に示す装置で中和、アルカリ処理、濃縮、焼却処理を行つた結果を示す。

廃液組成	wt%	主成分
アルデヒド類	1.6	ホルムアルデヒド、アクリロイ
揮発性酸	2.6	醛酸、硫酸、酢酸
不揮発性酸	0.5	—
有機酸エster	0.5	アクリル酸エチル等
低揮発性有機物	1.0	—
水分	93.8	

40 処理に先立ち、中和槽32に廃水を張込み、Na₂CO₃を炭酸の中和に必要な量の1.05倍、すなわち廃液1トン当たり30.6kg添加した。この中和液を強アルカリを用いる分解蒸留塔33(強アルカリ処理槽)に送つた。途中分解蒸留塔内の液がpH>12.5を常に保持するよう、NaOHの47%水溶液46をラインミキサー(図示せず)で補給した。このときのNaOHの供給量は26kg/hであり、塔内の平均滞留時間30分、温度は100°Cを保つよう水蒸気で加熱した。塔頂に接続された揮発性成分導管51を通つてカニツアロ反

応で生成したメタノール及びエステルの加水分解によつて生成した低級アルコール合計約10.3kg/hと若干の水分が焼却炉35へ送られた。低沸点分解生成物が低減されたアルカリ性廃水は導管49によつて凝縮器34へ送られ、約60mmHgで減圧濃縮された。ここで得られた濃縮水45の80.0kg/hのCOD値は300ppm以下となり、充分活性汚泥処理の出来るものであつた。廃水は固形分含量約55%の濃縮液200kg/hとなつて、濃縮液供給管50を通つて焼却炉35において補助燃料LPG8kg/hと共に噴霧焼却された。噴霧用も含めて炉内に供給した空気は480Nm³/h、空気率1.2で焼却温度は950°C、滞留時間は1.5秒である。炭酸ソーダを含む燃焼ガスは、急冷槽37で水により約90°Cに急冷され、炭酸ソーダと重炭酸ソーダを約2:1の比率で含むスラリーとなる。このスラリーから炭酸ソーダと重炭酸ソーダの混合物がNa分として0.58kgモル/hの割合で分離されて中和槽32へ送られる。なお図にはこの分離工程は図示されていない（図は溶液が熱交換後中和槽へ送られるケースを示す）。残りのNa分0.64kg/hが炭酸塩類として除去される（溶液の場合はバージライン39から）。従つてこの分と損失分0.01kgモル/h計0.65kgモル/hをNaOHの形でNaOH供給管46から補給すればよい。本例によれば苛性ソーダの使用量が半減することになる。

〔発明の効果〕

本発明は炭化水素等の気相酸化反応の如き、種々の低級有機化合物の副生が避け難い化学反応工程から排出される希薄廃水の中に含まれる有機化合物の反応性の差を有效地に利用して、無公害的に廃水の濃縮度を高めて補助燃料を節減すると共に、焼却装置のコンパクト化を果し、

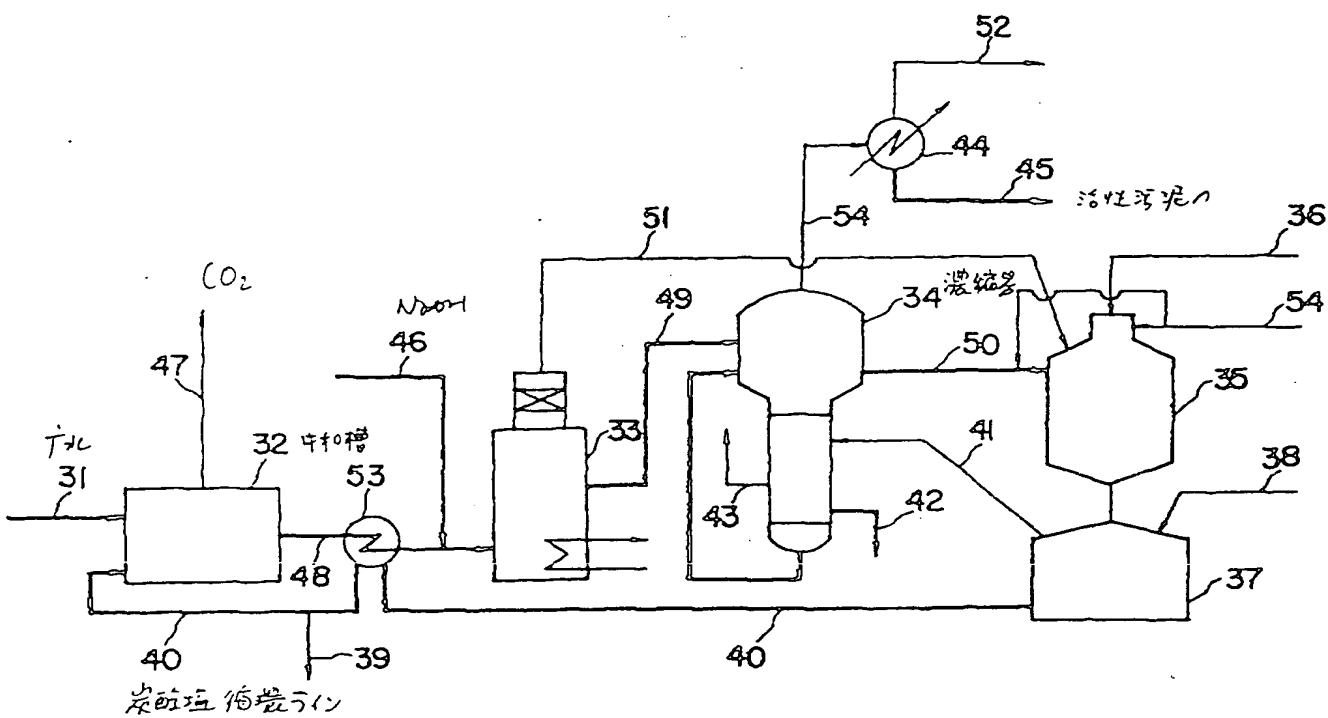
さらに高価な薬品の使用量も低減出来るから産業上極めて有益である。

【図面の簡単な説明】

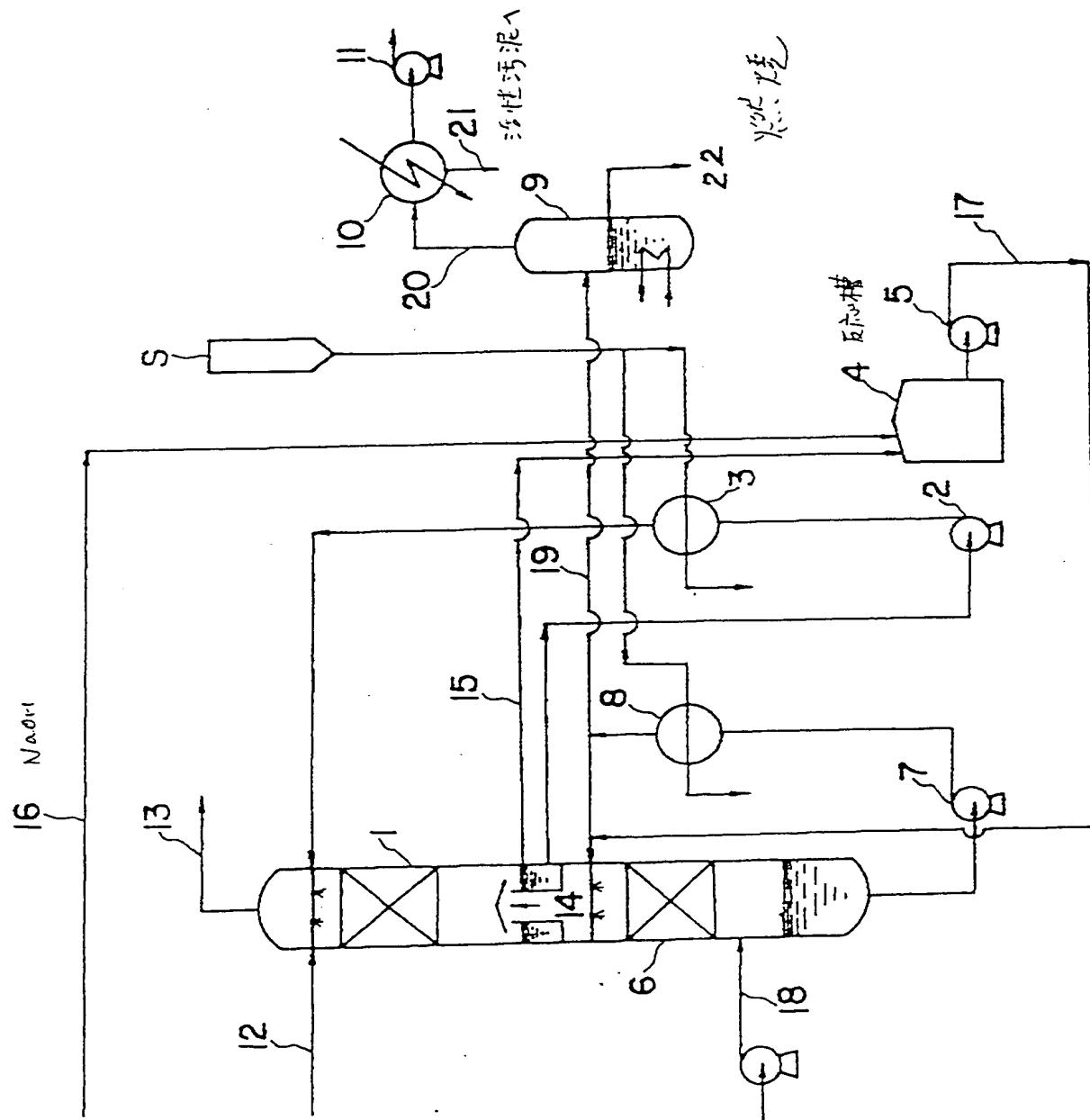
第1図及び第2図は本発明のそれぞれ第1及び第2の発明の実施態様を示す流れ図を示す。

- 1 ……第1蒸発塔、2 ……循環ポンプ
 3 ……加熱器、4 ……反応槽
 5 ……ポンプ、6 ……第2蒸発塔
 7 ……循環ポンプ、8 ……加熱器
 10 9 ……濃縮缶、10 ……濃縮器
 11 ……真空発生機、12 ……原廃水
 13 ……塔頂ガス、14 ……塔頂ガス
 15 ……流出液、16 ……苛性ソーダ
 17 ……反応液、18 ……空気
 19 ……流出液、20 ……導管
 21 ……濃縮水、22 ……濃縮液
 31 ……廃水供給管、32 ……中和槽
 33 ……強アルカリ処理槽、34 ……濃縮器
 35 ……焼却炉、36 ……補助燃料
 20 37 ……急冷槽、38 ……補給水
 39 ……バージライン、40 ……循環ライン
 41 ……排ガスダクト、42 ……ドレイン
 43 ……排気ダクト、44 ……コンデンサー
 45 ……濃縮水、46 ……強アルカリ
 47 ……ベント管、48, 49, 50, 51, 54 ……導管
 52 ……真空ライン、53 ……熱交換器
 S ……チーム

〔第2圖〕



【第1図】



フロントページの続き

(72)発明者 立仙 遼恵
埼玉県浦和市元町3-17-1

(72)発明者 吉田 社
兵庫県姫路市網干区奥浜字西浜992-1
日本釜業化学工業株式会社姫路製造所内

(56)参考文献 特開昭54-90868 (J.P. A)